**Кравченко Інна Василівна. Спряжене окиснення циклогексанолу і циклогексанону нітратною кислотою: дисертація канд. техн. наук: 05.17.04 / Національний ун-т "Львівська політехніка". - Л., 2003**

|  |  |
| --- | --- |
| |  | | --- | | **Кравченко І.В. Спряжене окиснення циклогексанолу і циклогексанону нітратною кислотою**. – Рукопис.  **Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 –технологія продуктів органічного синтезу. – Національний університет “Львівська політехніка”, Львів, 2003.**  Здійснено дослідження процесу спряженого окиснення циклогексанолу, циклогексанону та їх суміші нітратною кислотою до адипінової кислоти. Доведено, що адипінова кислота, отримана із застосуванням органічних індукторів (замість Сu-V каталізатора), є більш чистою, а її вихід при цьому **–**на рівні промислового і навіть вищий. Встановлено, що сполук, не типових процесу окиснення циклогексанолу у складі реакційної маси немає, а кількість утворених газоподібних продуктів не збільшується. Показано, що незначна кількість органічних індукторів, що реагують в умовах окиснення циклогексанолу з утворенням нітритної кислоти і радикалоподібних частинок NO2, сприяє підвищенню селективності процесу та якості адипінової кислоти як за рахунок поліпшення умов для реакції циклогексанолциклогексанон, так і перетворень нітросполук циклогексанону на кінцеві дикарбонові кислоти. Встановлено кінетичне рівняння окиснення циклогексанолу, визначено оптимальні умови процесу окиснення циклогексанолу до адипінової кислоти із застосуванням індукторів. Отримані експериментальні результати, висновки та рекомендації можуть бути використані для розроблення нових і удосконалення наявних технологій одержання адипінової кислоти. | |
| |  | | --- | | 1. Вдосконалено технологію одержання АДК шляхом спряженого окиснення нітратною кислотою ЦГЛ, ЦГН або їх сумішей та органічних індукторів, що надає можливість отримувати з високою селективністю АДК (96%) підвищеної якості (вміст нітратів н.б. 0,0003 замість 0,001, вміст вологи н.б. 0,2 замість 0,27, вміст золи н.б. 0,001 замість 0,003). 2. Експериментально показано, що реакція окиснення ЦГЛ нітратною кислотою відбувається з автопришвидшенням, яке пояснюється паралельною витратою ЦГЛ за реакціями з оксидом азоту (IV). Останній утворюється в системі за розгалуженим механізмом при перетвореннях нітритної кислоти як первинного продукту відновлення нітратної кислоти циклогексанолом. У стаціонарному режимі окиснення ЦГЛ селективність процесу за АДК і якість продуктів залежать від кількості утворюваної в системі нітритної кислоти, яке можна регулювати дозуванням індуктора, що відновлює нітратну кислоту з більшою швидкістю, ніж ЦГЛ. Необхідна кількість індуктора складає до 2% від маси вихідної органічної сировини і її можна зменшити шляхом збільшення об'єму циркулюючого оксидату. 3. Встановлено закономірності впливу індукторів (нітриту натрію, мурашиної кислоти, метанолу, диметилових естерів НДК, етиленгліколю, гліцерину, цукру, сорбіту, меляси, кротонового альдегіду, формаліну та спиртової фракції окиснення ЦГ) на селективність окиснення за АДК. Знайдено склад кінцевих продуктів, кількість утвореної газової фази та швидкості окиснення індукторів нітратною кислотою. Встановлено, що застосування зазначених індукторів не приводить до збільшення об'єму утворюваних газів, появи у реакційному середовищі домішок, не характерних для процесу, і порушення вибухобезпечних умов роботи. Показано, що найбільша селективність процесу за АДК досягається при використанні кротонового альдегіду, формаліну та спиртової фракції окиснення ЦГ. 4. Показано, що завдяки окисненню індуктора з більшою швидкістю, ніж ЦГЛ, і утворенню додаткової кількості активних частинок діоксиду азоту та нітрозувальних агентів при температурі змішування реагентів 348-358К, прийнятій у промисловості, для окиснення можна застосовувати вихідну суміш ЦГЛ+ЦГН, що утворюється при окисненні ЦГ. 5. Доведено, що товарна кислота, одержувана із застосуванням Сu-V солей, випаровується лише на 97%, тоді як її вміст, визначений аналітично, становить 99,7% мас. АДК, отримана окисненням ЦГЛ нітратною кислотою у присутності органічного індуктора, випаровується на 99,5%. 6. Встановлено, що поява в АДК домішок нітросполук, які погіршують якість і обмежують сфери її застосування, пов'язана з підвищенням початкової температури окиснення, необхідної для збільшення швидкості процесу, але це призводить до зниження кількості нітрозувальних агентів. Зниження вмісту цих домішок в АДК можливе їх нітрозуванням в оксидаті при зниженні температури до 303-323К перед стадією видування оксидів азоту або додаванням органічного індуктора. 7. Результати дисертаційної роботи впроваджено у технологічний процес виробництва АДК: при незначних капітальних витратах введена циркуляція оксидату в обсязі 20% реакційної маси, що дозволило підвищити селективність за АДК до 96% замість 92,8%, а за сировину застосовувати суміш ЦГЛ і ЦГН. 8. Розрахункова техніко-економічна ефективність розробленого способу одержання АДК зумовлена підвищенням селективності та якості товарних продуктів АДК і НДК, використанням як сировини суміші ЦГЛ і ЦГН, відсутністю необхідності очищення або знешкодження плаву НДК. | |